

# 特許協力条約に基づく国際出願

## 願 書

出願人は、この国際出願が特許協力条約に従って処理されることを請求する。

|        |                          |
|--------|--------------------------|
| 国際出願番号 | 受理官庁記入欄                  |
| 国際出願日  | PCT<br>2004.03.04<br>受領印 |
| (受付印)  |                          |

出願人又は代理人の書類記号  
(希望する場合、最大12字)

530PCT

### 第 I 欄 発明の名称

多孔質酸化チタン粉体及びその製造方法

### 第 II 欄 出願人

☐ この欄に記載した者は、発明者でもある。

氏名 (名称) 及びあて名: (姓・名の順に記載; 法人は公式の完全な名称を記載; あて名は郵便番号及び国名も記載)

株式会社 資生堂 SHISEIDO CO., LTD.

〒104-8010 日本国東京都中央区銀座7丁目5番5号

5-5, Ginza 7-chome, Chuo-ku, Tokyo 104-8010 JAPAN

電話番号:

03-3572-5111

ファクシミリ番号:

加入電話番号:

出願人登録番号:

国籍 (国名): 日本国 JAPAN

住所 (国名): 日本国 JAPAN

この欄に記載した者は、次の  
指定国についての出願人である:

☐ すべての指定国

☒ 米国を除くすべての指定国

☐ 米国のみ

☐ 追記欄に記載した指定国

### 第 III 欄 その他の出願人又は発明者

氏名 (名称) 及びあて名: (姓・名の順に記載; 法人は公式の完全な名称を記載; あて名は郵便番号及び国名も記載)

塩 庄一郎 SHIO Shoichiro

〒224-8558 日本国神奈川県横浜市都筑区早渕2丁目2番1号

株式会社資生堂 リサーチセンター (新横浜) 内

c/o SHISEIDO RESEARCH CENTER(SHIN-YOKOHAMA),

2-1, Hayabuchi 2-chome, Tsuzuki-ku, Yokohama-shi,

KANAGAWA 224-8558 JAPAN

この欄に記載した者は  
次に該当する:

☐ 出願人のみである。

☒ 出願人及び発明者である。

☐ 発明者のみである。  
(ここにレ印を付したときは、  
以下に記入しないこと)

出願人登録番号:

国籍 (国名): 日本国 JAPAN

住所 (国名): 日本国 JAPAN

この欄に記載した者は、次の  
指定国についての出願人である:

☐ すべての指定国

☐ 米国を除くすべての指定国

☒ 米国のみ

☐ 追記欄に記載した指定国

☐ その他の出願人又は発明者が続葉に記載されている。

### 第 IV 欄 代理人又は共通の代表者、通知のあて名

次に記載された者は、国際機関において出願人のために行動する:

☐ 代理人

☐ 共通の代表者

氏名 (名称) 及びあて名: (姓・名の順に記載; 法人は公式の完全な名称を記載; あて名は郵便番号及び国名も記載)

株式会社 資生堂 特許部 PATENT DEPARTMENT, SHISEIDO CO., LTD.

〒105-8310 日本国東京都港区東新橋1丁目6番2号

6-2, Higashi-shimbashi 1-chome, Minato-ku, Tokyo 105-8310 JAPAN

電話番号:

03-6218-5625 (特許部)

ファクシミリ番号:

03-6218-5644

加入電話番号:

代理人登録番号:

☒ 通知のためのあて名: 代理人又は共通の代表者が選任されておらず、上記枠内に特に通知が送付されるあて名を記載している場合は、レ印を付す。

## 第 V 欄 国の指定

この願書を用いてされた国際出願は、規則 4. 9 (a) に基づき、国際出願日に拘束される全ての PCT 締約国を指定し、取得しうるあらゆる種類の保護を求め、及び該当する場合には広域と国内特許の両方を求める国際出願となる。

しかしながら、以下の国については指定をせず、その国の国内保護を求めない。

☐ DE ドイツについては指定をしない

☐ KR 韓国については指定をしない

☐ RU ロシアについては指定をしない

(上記のチェック欄は、それらの国々の国内法令に基づき、国際出願が主張する優先権主張の基礎となる先の国内出願の効果が消滅することを選けることを目的に、当該国の指定を除外するときを使用することができる。しかし、いったん除外した指定は、それを変更することはできない。これらの国及びそのような制度を有する国が持つ国内法令手続の結果に関しては、第 V 欄の備考を参照。)

## 第 VI 欄 優先権主張

以下の先の出願に基づく優先権を主張する：

| 先の出願日<br>(日. 月. 年) | 先の出願番号        | 先の出願                        |             |            |
|--------------------|---------------|-----------------------------|-------------|------------|
|                    |               | 国内出願：パリ条約同盟国名又は<br>WTO 加盟国名 | 広域出願：*広域官庁名 | 国際出願：受理官庁名 |
| (1)<br>27.03.2003  | 特願 2003-89081 | 日本国 JAPAN                   |             |            |
| (2)                |               |                             |             |            |
| (3)                |               |                             |             |            |

☐ 他の優先権の主張 (先の出願) が追記欄に記載されている。

上記の先の出願 (ただし、本国際出願の受理官庁に対して出願されたものに限る) のうち、以下のものについて、出願書類の認証様本を作成し国際事務局へ送付することを、受理官庁 (日本国特許庁の長官) に対して請求する

☐ すべて ☐ 優先権(1) ☐ 優先権(2) ☐ 優先権(3) ☐ その他は追記欄参照

\*先の出願が ARIPO 出願である場合には、当該先の出願を行った工業所有権の保護のためのパリ条約同盟国若しくは世界貿易機関の加盟国の少なくとも 1 ヶ国を表示しなければならない (規則 4.10(b)(ii)) : .....

## 第 VII 欄 国際調査機関

国際調査機関 (ISA) の選択 (2 以上の国際調査機関が国際調査を実施することが可能な場合、いずれかを選択し二文字コードを記載。)

ISA / JP

先の調査結果の利用請求；当該調査の照会 (先の調査が、国際調査機関によって既に実施又は請求されている場合)

出願日 (日. 月. 年)

出願番号

国名 (又は広域官庁名)

## 第 VIII 欄 申立て

この出願は以下の申立てを含む。(下記の該当する欄をチェックし、右にそれぞれの申立て数を記載)

申立て数

- ☐ 第 VIII 欄(i) 発明者の特定に関する申立て : \_\_\_\_\_
- ☐ 第 VIII 欄(ii) 出願し及び特許を与えられる国際出願日における出願人の資格に関する申立て : \_\_\_\_\_
- ☐ 第 VIII 欄(iii) 先の出願の優先権を主張する国際出願日における出願人の資格に関する申立て : \_\_\_\_\_
- ☐ 第 VIII 欄(iv) 発明者である旨の申立て (米国を指定国とする場合) : \_\_\_\_\_
- ☐ 第 VIII 欄(v) 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て : \_\_\_\_\_

## 第ⅠⅩ欄 照合欄：出願の言語

この国際出願には次のものを含む。

(a) 紙形式での枚数

要約書(早立てを含む)..... 3 枚

明細書(配列表または配列表に関連するテーブルを除く)..... 15 枚

請求の範囲..... 2 枚

要約書..... 1 枚

図面..... 3 枚

小 計..... 枚

配列表..... 0 枚

配列表に関連するテーブル..... 0 枚

(いずれも、紙形式での出願の場合はその枚数  
コンピュータ読み取り可能な形式の有無を問わない。  
下記(C)参照)

合 計..... 24 枚

(b) ☐ コンピュータ読み取り可能な形式のみの  
(実施細則第 801 号(a)(i))(i) ☐ 配列表(ii) ☐ 配列表に関連するテーブル(c) ☐ コンピュータ読み取り可能な形式と同一の  
(実施細則第 801 号(a)(ii))(i) ☐ 配列表(ii) ☐ 配列表に関連するテーブル媒体の種類 (フロッピーディスク、CD-ROM、CD-R、その他)  
と枚数☐ 配列表.....☐ 配列表に関連するテーブル.....

(追加的写しは右欄 9. (ii)または 10(ii)に記載)

この国際出願には、以下にチェックしたものが添付されている。

1. ☒ 手数料計算用紙☒ 納付する手数料に相当する特許印紙を貼付した書面☒ 国際事務局の口座への振込を証明する書面2. ☐ 個別の委任状の原本3. ☐ 包括委任状の原本4. ☐ 包括委任状の写し (あれば包括委任状番号)5. ☐ 記名押印 (署名) の欠落についての説明書6. ☒ 優先権書類 (上記第Ⅵ欄の (1) の番号を記載する) : (1)7. ☐ 国際出願の翻訳文 (翻訳に使用した言語名を記載する) :8. ☐ 寄託した微生物又は他の生物材料に関する書面9. ☐ コンピュータ読み取り可能な配列表  
(媒体の種類と枚数も表示する)(i) ☐ 規則 13 の 3 に基づき提出する国際調査のための写し  
(国際出願の一部を構成しない)(ii) ☐ (左欄(b)(i)又は(c)(i)にレ印を付した場合のみ)

規則 13 の 3 に基づき提出する国際調査のための写しを含む追加的写し

(iii) ☐ 国際調査のための写しの同一性、又は左欄に記載した配列表を含む写しの同一性についての陳述書を添付10. ☐ コンピュータ読み取り可能な配列表に関連するテーブル  
(媒体の種類と枚数も表示する)(i) ☐ 実施細則第 802 号 b の 4 に基づき提出する国際調査のための写し  
(国際出願の一部を構成しない)(ii) ☐ (左欄(b)(ii)又は(c)(ii)にレ印を付した場合のみ)

実施細則第 802 号 b の 4 に基づき提出する国際調査のための写しを含む追加的写し

(iii) ☐ 国際調査のための写しの同一性、又は左欄に記載した配列表に関連したテーブルを含む写しの同一性についての陳述書を添付11. ☐ その他 (書類名を具体的に記載) :

要約書とともに提示する図面 :

本国際出願の言語 : 日本語

## 第ⅠⅩ欄 出願人、代理人又は共通の代表者の記名押印

各人の氏名 (名称) を記載し、その次に押印する。

株式会社 資生堂

代表取締役社長 池田 守男



## 受理官庁記入欄

1. 国際出願として提出された書類の実際の受理の日

3. 国際出願として提出された書類を補完する書面又は図面であって  
その後期間内に受理されたものの実際の受理の日 (訂正日)

4. 特許協力条約第 11 条 (2) に基づく必要な補完の期間内の受理の日

5. 出願人により特定された  
国際調査機関

ISA / JP

6. ☐ 調査手数料未払いにつき、国際調査機関に  
調査用写しを送付していない。

2. 図面

☐ 受理された☐ 不足図面がある

## 国際事務局記入欄

記録原本の受理の日 :

P C T

手数料計算用紙  
願書付属書

受理官庁記入欄

国際出願番号

受理官庁の日付印

出願人又は代理人の書類記号

530PCT

出願人

株式会社 資生堂

所定の手数料の計算

1. 及び 2. 特許協力条約に基づく国際出願に関する法律（国内法）  
第 18 条第 1 項第 1 号の規定による手数料（注 1）  
（送付手数料[T]及び調査手数料[S]の合計）

110,000 円

T+S

3. 国際出願手数料（注 2）

国際出願手数料

国際出願に含まれる用紙の枚数 24 枚

i1 最初の 30 枚まで.....

116,000 円

i1

i2  $\frac{\text{30 枚を超える用紙の枚数}}{\text{用紙一枚の手数料}} =$

円

i2

i3 追加的部分（明細書の一部がコンピュータ読み取り可能な形式のみの場合（第 801 号(a)(i)）又はコンピュータ読み取り可能な形式と紙形式の両方である場合（第 801 号(a)(ii)））  
 $\times$   $\frac{\text{用紙一枚の手数料}}{\text{用紙一枚の手数料}} =$

0 円

i3

i1、i2 及び i3 に記入した金額を加算し、合計額を I に記入.....

116,000 円

I

4. 納付すべき手数料の合計

T+S 及び I に記入した金額を加算し、総額を合計に記入.....

226,000 円


合 計

（注 1）送付手数料及び調査手数料については、合計金額を特許印紙をもって納付しなければならない。

（注 2）国際出願手数料については、受理官庁である日本国特許庁の長官が告示する国際事務局の口座へ振込みを証明する書面を提出することにより納付しなければならない。なお、振込みを証明する書面は、日本国特許庁の長官が認めるときは、省略することができる。

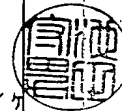
# ご利用明細

ご来店いただき  
ありがとうございます。

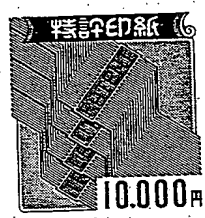
 東京三菱銀行

|   |         |           |
|---|---------|-----------|
| 年月日   | 取扱店番    | お取引内容     |
| 160318  | 0024263 | お振込み      |
| 受付通番  | 銀行番号    | 支店番号      |
| 0079  |         |           |
| お取引金額   |         |           |
| *****   |         | ¥116,000* |
| *****   |         |           |
| お取扱い<br>できない場合  | 残高      |           |
| 時刻1.23  | 国際手数料   | 315*おつり   |
| 東京三菱銀行<br>虎ノ門支店<br>普通 2074896<br>WIPO-PCT GENEVA 様<br>カ)シセイト`イケタ`モリオ カ)シセイト`イケ<br>タ`モルオ 様<br>0362185625 |         |           |

お振込先・お受取人  
ご依頼人



国際出願手数料 116,000 円



送付手数料・調査手数料 110,000円

## 明 細 書

### 多孔質酸化チタン粉体及びその製造方法

本出願は、2003年03月27日出願の日本国特許出願2003-89081の優先権を主張しており、ここに折り込まれるものである。

#### [発明の属する技術分野]

本発明は多孔質酸化チタン粉体及びその製造方法に関し、さらにはその紫外線防御能や使用性、透明性等に関する。

#### [背景技術]

酸化チタンは、屈折率が高く、隠蔽力、着色力、紫外線防御力に優れていることから、従来より、顔料として塗料、プラスチック、化粧料等に広く使用されている。紫外線防御剤としてこれらの製品基剤に含まれる酸化チタンは、紫外線防御能、透明性を追求した結果、平均一次粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 以下の微粒子粉体が主流となっている。

酸化チタンの製造方法としては、硫酸チタニルや四塩化チタンを水相中で加熱加水分解する方法や、中和加水分解する方法などが知られている（例えば日本国特許 特開昭55-10428号公報を参照）。

しかしながら、微粒子粉体は粒子径が非常に小さいことから、吸油量が高く、凝集を起こしやすく、製品基剤系において分散し難いものであった。また、この微粒子粉体を含有する化粧料等はUV-B領域（290～320nm）の紫外線防止効果は高いものの、UV-A領域（320～400nm）の紫外線に対しては防止効果が低く、実使用時においてもざらつきやのびの悪さ等の問題点を有していた。

このような状況から、分散性、及びUV-A防御能を上げるために、針状酸化チタン一次粒子が集合した扇状酸化チタン粉体が提案されている（例えば、日本国特許 特開平10-245228号公報を参照）。

しかしながら、この粒子は分散性、UV-A防御能の改善は認められるものの、使用性の面で問題を残していた。

また、酸化チタンは屈折率が高いため、酸化亜鉛などに比べるとその透明性に

劣るという問題があった。

#### [発明の開示]

本発明は、前記従来課題に鑑みなされたものであり、優れた紫外線防御能、使用性、透明性を有する酸化チタン粉体及びその製造方法を提供することを目的とする。

前記目的を達成するために本発明者が鋭意検討した結果、チタン塩溶液を脂肪族アルコール等の添加剤と共に加熱加水分解し、その後酸で加熱処理すると、微細な酸化チタン一次粒子が球状に集合し、比表面積が非常に大きな粉体を得られることが判明した。そして、このような粉体は、優れた紫外線防御能、使用性、透明性を有することを見出した。また、添加剤として脂肪族アルコールとともにカルボキシル基又はカルボニル基を有する化合物を併用したり、添加剤の濃度調製により、粒径や結晶型等を調節できることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明にかかる多孔質酸化チタン粉体は、酸化チタン一次粒子が集合して形成された平均粒径 $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ の多孔質粉体であって、その比表面積が $250 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする。

本発明の多孔質酸化チタン粉体において、酸化チタン一次粒子の平均粒径が $1 \sim 50 \text{ nm}$ であることが好適である。

また、粉体の長径と短径との比が $0.75$ 以上の概略球形であることが好適である。また、結晶型がルチル型であることが好適である。また、結晶型がアナターゼ型であることが好適である。

本発明にかかる多孔質酸化チタン粉体の製造方法は、チタン塩溶液を、脂肪族アルコール及び／又はカルボキシル基あるいはカルボニル基を有する物質の存在下で加熱加水分解し、その後さらに酸で加熱処理することの特徴とする。

本発明の製造方法において、チタン塩溶液を脂肪族アルコール存在下で加熱加水分解し、その後さらに酸で加熱処理することが好適である。

また、本発明に製造方法において、チタン塩溶液を脂肪族アルコール及びカルボキシル基あるいはカルボニル基を有する物質の存在下で加熱加水分解し、その後さらに酸で加熱処理することが好適である。

本発明の製造方法において、脂肪族アルコールが多価アルコールであることが



好適である。

また、多価アルコールが、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、2, 3-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、ジメチルプロパンジオール、ジエチルプロパンジオール、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリエチロールプロパン、エリスリトール、キシリトール、マンニトール、ソルビトール、マルチトールからなる群より選択された1種又は2種以上であることが好適である。

また、本発明の製造方法において、チタン塩溶液をカルボキシル基あるいはカルボニル基を有する物質の存在下で加熱加水分解し、その後さらに酸で加熱処理することが好適である。

本発明の製造方法において、カルボキシル基あるいはカルボニル基を有する物質が、脂肪族カルボン酸又はその誘導体であることが好適である。

また、カルボキシル基あるいはカルボニル基を有する物質が酢酸であることが好適である。

また、本発明の製造方法において、酸加熱処理後、さらにアルカリによりpH調整することが好適である。

#### [図面の簡単な説明]

図1は本発明にかかる多孔質酸化チタン粉体の透過型電子顕微鏡(TEM)による写真である。

図2は本発明にかかる多孔質酸化チタン粉体の透過型電子顕微鏡(TEM)による写真である。

図3は本発明にかかる多孔質酸化チタン粉体、及び比較の市販超微粒子酸化チタン粉体の紫外線防御効果及び可視光透過性の測定結果を示す図である。

#### [発明を実施するための最良の形態]

本発明の多孔質酸化チタン粉体は、直径が0.01~100 $\mu\text{m}$ であることができるが、0.01~10 $\mu\text{m}$ であることが好適である。直径が小さいと基剤中で凝集を起こしやすく、直径が大きいと使用性が損なわれることがある。

また、一次粒子となる酸化チタン粒子は平均粒径が0.001~0.05 $\mu\text{m}$ であることが好適である。0.001 $\mu\text{m}$ より短い場合は、凝集性が強くなり、

多孔質が得られなくなり、 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ より長い場合は、比表面積が小さくなり、紫外線防御効果が小さくなる。

本発明の多孔質酸化チタン粉体の製造方法は、チタン塩溶液を脂肪族アルコール及び／又はカルボキシル基あるいはカルボニル基を有するカルボニル性物質の存在下で加熱加水分解し、その後酸で加熱処理することを特徴とする。具体的には、例えば、チタン塩溶液に脂肪族アルコール等を添加して、これを加熱加水分解してメタチタン酸を得、これをさらに酸で加熱処理後、さらにアルカリ処理によりpH調整してオルトチタン酸とし、乾燥（さらに焼成も可）することが好適である。なお、上記アルカリ処理を省略することも可能ではあるが、収率や品質に劣ることがある。

本発明において用いるチタン塩溶液の出発原料としては、特に限定されないが、硫酸チタン、硫酸チタニル、四塩化チタン等の無機チタン塩の水溶液が好適に用いられる。また、出発原料としてチタンテトライソプロポキシド等の有機チタン塩を使用することも可能である。

チタン塩溶液の濃度は、 $0.1\sim 5\text{ mol/L}$ であることが好適である。

本発明では、チタン塩溶液を加熱加水分解する際に添加する脂肪族アルコールの添加量によって、粉体の粒子径や比表面積を変化させることができる。これは、脂肪族アルコールが一次粒子の粒径や集合状態に影響を及ぼし、その結果二次粒子である多孔質粉体の粒径、比表面積等が変化するためであると考えられる。

脂肪族アルコール濃度としては、目的に応じて適宜決定すればよいが、通常はチタン塩溶液中 $0.1\sim 5\text{ mol/L}$ 、好ましくは $0.5\sim 3\text{ mol/L}$ である。脂肪族アルコール濃度が低すぎる場合あるいは高すぎる場合には、所望の粒径や比表面積を有する多孔質粉体を得ることが困難となる場合がある。

本発明において、チタン塩溶液を加熱加水分解する際に添加される脂肪族アルコールとしては、炭素数 $1\sim 22$ のものが挙げられ、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、オクタノール、ステアリルアルコール等が例示できるが、きれいな形状とするためには多価アルコールを用いることが好ましい。多価アルコールとしては、特に限定されないが、エチレングリコール、プロピレングリコール、 $1,4$ -ブチレングリコール、 $2,3$ -ブチレン

グリコール、1, 3-ブチレングリコール、ジメチルプロパンジオール、ジエチルプロパンジオール、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリエチロールプロパン、エリスリトール、キシリトール、マンニトール、ソルビトール、マルチトール等が好適に用いられる。1価アルコールを用いても多孔質粉体を形成するが、多価アルコールに比べてきれいな形状のものが得難い。1価アルコールを使用する場合、後述のカルボキシル／カルボニル化合物を併用することで、この点は改善可能である。

加熱加水分解条件は、用いる原料、脂肪族アルコール等の添加剤の種類や濃度等により適宜決定されるが、通常50～100℃にて1～12時間であることが好適である。

本発明においては、加熱加水分解後、酸で加熱処理する。具体的には、加熱加水分解処理後、濾過残分を水中に再懸濁したスラリーに対して酸を添加し、加熱する。このような酸としては、硫酸、硝酸、塩酸等が挙げられ、好ましくは塩酸である。

このような酸加熱処理により、比表面積が $250\text{ m}^2/\text{g}$ 以上という非常に高い比表面積を有する多孔質粉体を得ることができる。酸加熱処理を行わなかったり、あるいは加熱加水分解時に脂肪族アルコール等の添加剤を添加しない場合には、このような比表面積の大きい粉体を得ることができない。また、酸加熱処理により、処理前に比べて粉体の粒径が小さく、且つ均一になる傾向がある。

該酸加熱処理における酸の添加量は、通常スラリー中のチタンに対して1～8モル当量である。加熱条件としては、用いる原料、添加剤、濃度等に応じて適宜決定すればよいが、通常は、前記加熱加水分解条件と同様の範囲である。

本発明においては、酸加熱処理後、反応液（あるいは反応液を濾過・水洗後、水中に再懸濁したスラリー）にアルカリを添加してpHを6～8、好ましくはpH6.5～7.5に調整（中和）することが好適である。使用されるアルカリについては特に限定されないが、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等のNa塩、K塩、Ca塩が好適に用いられる。

本発明においては、脂肪族アルコールとともにカルボキシル基又はカルボニル基を有する物質を共存させると、併用しない場合に比して多孔質粉体の粒径がよ

り小さくなる傾向がある。また、添加剤の使用量も低減できることが多い。

カルボキシル基又はカルボニル基を有する物質（以下、カルボキシル／カルボニル化合物ということがある）としては、特に支障のない限り限定されないが、炭素数1～22の脂肪族化合物が好適であり、代表的な例として脂肪族カルボン酸又はその誘導体等が挙げられる。脂肪族カルボン酸としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、カプリル酸、ステアリン酸等の一塩基酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、マレイン酸等の二塩基酸の他、あるいはそれ以上の多塩基酸も可能である。誘導体としては、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、4級アンモニウム塩等の塩、メチルエステル、エチルエステル等のエステル等が代表的であるが、アミノ酸、アミドなども特に支障のない範囲で使用可能である。カルボン酸又はその誘導体のうち、好ましいものとしてカルボン酸、カルボン酸塩が挙げられ、特に好ましいものとして酢酸、プロピオン酸が挙げられる。

カルボキシル／カルボニル化合物の濃度は、該化合物の種類やその他の条件によって適宜決定すればよいが、通常はチタン塩溶液中0.1～5mol/Lであることが好適であり、より好ましくは0.5～5mol/Lである。該濃度が小さすぎると添加効果が発揮されず、また、過剰に添加してもそれに見合った効果が発揮されない。

また、添加剤として、脂肪族アルコールの代わりにカルボキシル／カルボニル化合物を用いても、多孔質酸化チタン粉体を得ることができる。この場合、カルボキシル／カルボニル化合物として好ましくは酢酸である。なお、脂肪族アルコールの代わりにカルボキシル／カルボニル化合物を用いた場合には、脂肪族アルコールを用いた場合に比べて粒度や形状が劣ることがある。

酸化チタンの結晶型にはアナターゼ、ルチル、ブルッカイトの三種類があり、工業的には白色顔料としてアナターゼ型、ルチル型が製造されている。両結晶とも正方晶系に属し、ユニットセルの原子の配列についてはルチル型の方がアナターゼ型よりも緻密になっている。また、ルチル型はアナターゼ型よりも安定であり、アナターゼ型を高温加熱すればルチル型に転移する。

また、酸化チタンは光、特に紫外線の照射によって光触媒として作用することが知られており、光触媒としての作用を目的とし、脱臭剤、脱色剤や、また、ガ

ラスを超親水性とする防汚機能付与剤などとして使用する場合には、アナターゼ型酸化チタンを用いることが非常に有用である。

本発明の製造方法においては、脂肪族アルコールやカルボキシル／カルボニル化合物の濃度によって、ルチル型あるいはアナターゼ型の酸化チタンを得ることが可能である。例えば、四塩化チタン水溶液を加熱加水分解する場合、脂肪族アルコールやカルボキシル／カルボニル化合物の濃度が低いとルチル型が、脂肪族アルコールやカルボキシル／カルボニル化合物の濃度が高いとアナターゼ型が得られる傾向にある。このように、本発明の製造方法においては、使用目的に応じて酸化チタンの結晶型を選択することができる。また、本発明の製造方法によりアナターゼ型を製造し、これを常法によりルチル型に転移させることもできる。

本発明の酸化チタン粉体は、一次粒子同士が粗な状態で集合し、多くの細孔（空隙）を有する多孔質状を呈しており、その比表面積は  $250 \text{ m}^2/\text{g}$  以上にもなる。このため、粉体の屈折率が酸化チタンの屈折率と媒体の屈折率との掛け合わせとなり、みかけの屈折率が酸化チタン自体の屈折率よりも低くなる。その結果、本発明の多孔質酸化チタン粉体は可視領域の透過率が高くほぼ一定で、従来の酸化チタン粉体に比して透明性が高いという特徴を有する。また、UV-A B 領域においては透過率が低減し、紫外線防御能も有する。さらに、本発明の酸化チタン粉体は概略球状であるため、塗料、プラスチック、化粧品等に配合した場合、ざらつきがなく使用性に優れる。

また、本発明の酸化チタン粉体は多孔質であるため、その比表面積が  $250 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$  と非常に大きい。従って、光触媒として用いる場合には、その活性の増大が期待できる。

なお、本発明の多孔質酸化チタン粉体は、常法により表面処理を施して使用することも可能である。例えばアルミニウム処理、シリコーン処理、脂肪酸石鹼処理、デキストリン脂肪酸エステル処理、フッ素処理等を行ってもよい。また、その他の金属種でさらに表面を被覆することにより、紫外線吸収特性を変化させることも期待できる。

本発明の多孔質酸化チタン粉体は、熱的、化学的にも安定であり、油分、水、粉末、界面活性剤、低級アルコール、多価アルコール、保湿剤、防腐剤、高分子、

酸化防止剤、香料、各種薬剤等を本発明の持つ紫外線防御等の効果を損なわない質的、量的範囲で配合することが可能である。

本発明の多孔質酸化チタン粉体とともに配合され得る油分としては、通常化粧品において用いられる油分を挙げることができる。例えば、液体油脂、固体油脂、ロウ、炭化水素、高級脂肪酸、高級アルコール、エステル油、シリコーンなどが挙げられるが、上記油分に限定されるものではない。またこれらの油分は、1種または2種以上を任意に選択して用いることができる。

本発明の多孔質酸化チタン粉体とともに配合され得る粉末としては、通常化粧品において用いられる粉末を挙げることができる。例えば、無機顔料、パール顔料、金属粉末顔料、有機顔料、天然色素等が挙げられるが、上記粉末に限定されるものではない。

本発明の多孔質酸化チタン粉体とともに配合され得る界面活性剤としては、通常化粧品に配合され得る界面活性剤をそのイオン性の有無に関わらず用いることができる。例えば、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、親油性非イオン系界面活性剤、親水性非イオン系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤等が挙げられる。なお本発明は前記界面活性剤のみに限定されるものではない。また、これらの界面活性剤は、1種或いは2種以上を任意に選択して配合することが可能である。

本発明の多孔質酸化チタン粉体を化粧品に配合して用いる場合、化粧料のとり得る形態は特に限定されず、例えば粉末状、クリーム状、スティック状、ペンシル状、液体状等、その用途に応じて各種形態をとることが可能であり、化粧下地、ファンデーション、白粉、頬紅、口紅、マスカラ、アイシャドー、アイライナー、クリーム、乳液、ローション等各種化粧料を提供することが可能である。

以上説明したように、本発明によれば、硫酸チタニルや四塩化チタン等のチタン塩を加水分解する際に添加剤として脂肪族アルコール及び／又はカルボキシル基あるいはカルボニル基を有する物質を共存させ、さらに酸で加熱処理することで、比表面積が非常に大きく、優れた紫外線防御能、使用性、透明性を有する多孔質酸化チタン粉体を得ることができる。また、脂肪族アルコールとカルボキシル／カルボニル化合物を併用したり、添加剤濃度を調整することにより、粒径や

比表面積、結晶型を変えることができる。

[実施例]

以下、本発明の好適な実施例を説明する。なお、本発明はこれにより限定されるものではない。

実施例 1

1 mol/Lの四塩化チタン水溶液 1 L に 1 mol のグリセリンを添加し、90℃にて 3 時間加熱した。その後、濾過した残分を 1 L のイオン交換水に再分散し、さらに 4 mol の塩酸を添加し、90℃にて 3 時間加熱した。この溶液を水酸化ナトリウムにより pH 7 に調整した。この後、濾過水洗、乾燥（105℃、12 時間）して粉体を得た。

得られた酸化チタン粉体の TEM 写真を図 1 に示す。この粉体は結晶型がルチル型で、粒子径が約 90 nm、比表面積 361 m<sup>2</sup>/g の多孔質酸化チタンであり、その形状は球状をしていた。

実施例 2

実施例 1 において、グリセリン濃度を変えた他は、実施例 1 と同様にして粉体を調製した。結果を表 1 に示す。

[表 1]

| グリセリン<br>(mol/L) | 形状                    | 粒子径<br>(μm) | 結晶型   | 比表面積<br>(m <sup>2</sup> /g) |
|------------------|-----------------------|-------------|-------|-----------------------------|
| 0                | 扇状又は<br>亀裂のある球状       | 1 ~ 5       | ルチル   | 125                         |
| 0.1              | 多孔質球状<br>(二次粒子間の凝集あり) | 0.3 ~ 2     | ルチル   | 134                         |
| 0.5              | 多孔質球状                 | 0.04        | ルチル   | 355                         |
| 1                | 多孔質球状                 | 0.09        | ルチル   | 361                         |
| 2                | 多孔質球状                 | 0.10        | アナターゼ | 333                         |
| 3                | 多孔質球状                 | 0.06        | アナターゼ | 302                         |

(やや形状の崩れあり)

## 5 微粒子の凝集体

アナターゼ

35

(形状不定、細孔ほとんどなし)

表1から、脂肪族アルコール濃度（グリセリン濃度）により粒子径、比表面積が変化することが理解される。脂肪族アルコール無添加の場合や過剰に添加した場合には比表面積が小さく、球状の多孔質粉体が得られない。よって、脂肪族アルコール濃度としては、 $0.1 \sim 5 \text{ mol/L}$ 、好ましくは $0.5 \sim 3 \text{ mol/L}$ である。

また、表1から明らかなように、脂肪族アルコールの添加量により粉体の結晶型も変化する。

### 比較例1

実施例1において、加熱加水分解後、塩酸処理せずに、水酸化ナトリウム処理を行った以外は、実施例1と同様にして粉体を得た。

得られた粉体は、結晶型がルチル型で、粒子径が約 $200 \text{ nm}$ 、比表面積 $220 \text{ m}^2/\text{g}$ の酸化チタン粉体であった。

### 実施例3

グリセリンとともに、 $3 \text{ mol}$ の酢酸を加えた他は、実施例1と同様にして粉体を製造したところ、結晶型がアナターゼ型で、粒子径が約 $30 \text{ nm}$ 、比表面積 $389 \text{ m}^2/\text{g}$ の多孔質酸化チタンを得た。本粉体のTEM写真を図2に示す。

本実施例3と実施例1とを比較すればわかるように、カルボキシル/カルボニル化合物の併用により、粒径がより小さくなり、また、結晶型もルチル型からアナターゼ型に変化した。

### 実施例4

グリセリンとともに、 $1 \text{ mol}$ のプロピオン酸を加えた他は、実施例1と同様にして粉体を製造したところ、結晶型がルチル型で、粒子径が約 $60 \text{ nm}$ 、比表面積 $333 \text{ m}^2/\text{g}$ の多孔質酸化チタンを得た。

### 実施例5

$1 \text{ mol/L}$ の四塩化チタン水溶液 $1 \text{ L}$ に $3 \text{ mol}$ の1, 3-ブチレングリコールを添加し、 $70^\circ\text{C}$ にて5時間加熱した。その後、濾過した残分を $1 \text{ L}$ のイオン交換水



に再分散し、さらに4molの塩酸を添加し、70℃にて5時間加熱した。この溶液を炭酸ナトリウムによりpH7に調整した。この後、濾過水洗、乾燥(105℃、12時間)して粉体を得た。

この粉体は結晶型がルチル型で、粒子径が約20nm、比表面積334m<sup>2</sup>/gの多孔質酸化チタンであった。

#### 実施例6

四塩化チタンの代わりに、硫酸チタニルを使用した他は、実施例3と同様にして粉体を製造したところ、結晶型がアナターゼ型で、粒子径が約60nm、比表面積327m<sup>2</sup>/gの多孔質酸化チタンを得た。

#### 実施例7

グリセリン濃度を0.1mol/Lとした他は、実施例3と同様にして粉体を製造したところ、結晶型がアナターゼ型で、粒子径が約10nm、比表面積455m<sup>2</sup>/gの多孔質酸化チタンを得た。

#### 実施例8

グリセリンの代わりに酢酸を用いた他は、実施例1と同様にして粉体を製造したところ、結晶型がアナターゼ型で、粒子径が約20nm及び600nm、比表面積285m<sup>2</sup>/gの多孔質酸化チタンを得た。

図3は、実施例3の粉体の透過率曲線である。透過率測定は、粉体をひまし油に3本ローラーを用いて分散し、その5%分散液を5μmのアプリーターで透明石英板上に塗布したものについて行った。比較対照として、市販の超微粒子酸化チタン(チタン工業(株)製 ST485)を用いた。図3から、本発明の粉体が紫外線吸収能を有し、透明性に優れるものであることが理解される。

以下、本発明の多孔質酸化チタン粉体を配合した化粧品について説明する。なお、配合表において示された数値の単位は質量%である。

#### [処方例1] O/W乳液型サンスクリーン

|    |                |    |
|----|----------------|----|
| 1. | 本発明の多孔質酸化チタン粉体 | 10 |
| 2. | 亜鉛華            | 5  |
| 3. | ステアリン酸         | 2  |
| 4. | セチルアルコール       | 1  |

|     |                            |      |
|-----|----------------------------|------|
| 5.  | ワセリン                       | 5    |
| 6.  | シリコン油                      | 2    |
| 7.  | 流動パラフィン                    | 10   |
| 8.  | グリセリルモノステアリン酸エステル（自己乳化型）   | 1    |
| 9.  | ポリオキシエチレン（25モル）モノオレイン酸エステル | 1    |
| 10. | ポリエチレングリコール1500            | 5    |
| 11. | ビーガム                       | 0.5  |
| 12. | 精製水                        | 57.5 |
| 13. | 香料                         | 適量   |
| 14. | 防腐剤                        | 適量   |

精製水にポリエチレングリコールを加え加熱溶解後、亜鉛華、ビーガムを加えホモミキサーで均一に分散し70℃に保つ（水相）。他の成分を混合し加熱溶解して70℃に保つ（油相）。水相に油相を加えホモミキサーで均一に乳化分散し、乳化後かき混ぜながら35℃まで冷却する。以上のようにしてO/W乳液型サンスクリーン得た。

得られたサンスクリーンを、10名の専門パネルにより、官能試験を行なったところ、使用感も良好で、色も白浮きせず素肌になじむという評価を得られた。また数日間使用してもらい紫外線防御効果について試験したが、日焼けせず良好であるという評価が得られた。

#### [処方例2] パウダーファンデーション

|    |                |    |
|----|----------------|----|
| 1. | 本発明の多孔質酸化チタン粉体 | 12 |
| 2. | 雲母チタン          | 6  |
| 3. | タルク            | 15 |
| 4. | セリサイト          | 25 |
| 5. | 酸化鉄            | 5  |
| 6. | 球状ナイロン粉末       | 2  |
| 7. | 球状PMMA粉末       | 4  |

|                          |     |
|--------------------------|-----|
| 8. 窒化ホウ素粉末               | 1   |
| 9. マイカ                   | 残余  |
| 10. ポリエーテル変性シリコーン        | 0.5 |
| 11. セスキステアリン酸ソルビタン       | 1   |
| 12. 流動パラフィン              | 3   |
| 13. ジメチルポリシロキサン          | 1   |
| 14. ワセリン                 | 2   |
| 15. パラメトキシケイ皮酸 2-エチルヘキシル | 2   |
| 16. トリイソオクタン酸グリセリン       | 0.5 |
| 17. 防腐剤                  | 適量  |
| 18. 香料                   | 適量  |

上記 1～9 の成分を均一に混合し、これに加熱溶解した 10～18 の成分を加えて再び均一に混合し、容器に充填することによってパウダーファンデーションを調整した。このパウダーファンデーションで官能試験を行ったところ白浮きせず、使用感も優れ、紫外線防御効果も高いという評価が得られた。

[処方例 3] 口紅

|  |    |
|--|----|
| 1. 本発明の多孔質酸化チタン粉体                        | 8  |
| 2. 雲母チタン                                 | 4  |
| 3. カルナバロウ                                | 1  |
| 4. キャンデリラロウ                              | 2  |
| 5. セレシン                                  | 10 |
| 6. トリイソオクタン酸グリセリン                        | 9  |
| 7. ジイソステアリン酸グリセリン                        | 13 |
| 8. ジメチルポリシロキサン (粘度: 90,000mPa・s at 25°C) | 5  |
| 9. ジメチルポリシロキサン (粘度: 10mPa・s at 25°C)     | 5  |
| 10. シリコーン樹脂                              | 8  |
| 11. スクワラン                                | 残余 |

|                                    |      |
|------------------------------------|------|
| 1 2. ヒドロキシプロピル— $\beta$ —シクロデキストリン | 1    |
| 1 3. マカデミアナッツ油脂脂肪酸コレステリル           | 3. 5 |
| 1 4. 合成ケイ酸ナトリウムマグネシウム              | 0. 5 |
| 1 5. 疎水性シリカ                        | 0. 5 |
| 1 6. 精製水                           | 2    |
| 1 7. 色剤                            | 適量   |
| 1 8. 防腐剤                           | 適量   |
| 1 9. 香料                            | 適量   |

60℃に加熱した13に14、15を分散させ、これに均一溶解した12と16を加えて十分攪拌し、別に加熱溶解しておいた3～11に加えてさらに十分に攪拌する。そして1、2および16～18の各成分を加えて攪拌し、分散させ、その後容器に充填して口紅を得た。この口紅は優れた紫外線防御効果を有するものであった。

[処方例4] W/O乳化型サンスクリーン剤

A成分

|                       |       |
|-----------------------|-------|
| オクチルメトキシシンナメート        | 2. 0  |
| デカメチルシクロペンタシロキサン      | 30. 5 |
| トリメチルシロキシシリケート        | 2. 5  |
| ジメチルシリコン              | 5. 0  |
| POEポリメチルシロキサンコポリマー    | 1. 0  |
| ジメチルステアリルアンモニウムヘクトライト | 0. 7  |
| ステアリン酸処理多孔質酸化チタン      | 10. 0 |

(実施例1で得られた粉体をステアリン酸で処理したもの)

B成分

|              |      |
|--------------|------|
| 1, 3-ブタンジオール | 5. 0 |
| 精製水          | 残 余  |

(製法及び評価)

A成分をホモミキサーで攪拌しながら、B成分を徐々に添加することによって乳化し、W/O乳化型サンスクリーン剤を得た。

得られたサンスクリーンを、10名の専門パネルにより、官能試験を行なったところ、使用感も良好で、色も白浮きせず素肌になじむという評価を得られた。また数日間使用してもらい紫外線防御効果について試験したが、日焼けせず良好であるという評価が得られた。

## 請 求 の 範 囲

1. 酸化チタン一次粒子が集合して形成された平均粒径 $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ の多孔質粉体であって、その比表面積が $250 \sim 500 \text{m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする多孔質酸化チタン粉体。
2. 請求項1記載の酸化チタン粉体において、酸化チタン一次粒子の平均粒径が $1 \sim 50 \text{nm}$ であることを特徴とする多孔質酸化チタン粉体。
3. 請求項1又は2記載の酸化チタン粉体において、粉体の長径と短径との比が $0.75$ 以上の概略球形であることを特徴とする多孔質酸化チタン粉体。
- ④. 請求項1～4の何れかに記載の酸化チタン粉体において、結晶型がルチル型であることを特徴とする多孔質酸化チタン粉体。
- ⑤. 請求項1～4の何れかに記載の酸化チタン粉体において、結晶型がアナターゼ型であることを特徴とする多孔質酸化チタン粉体。
6. チタン塩溶液を、脂肪族アルコール及び／又はカルボキシル基あるいはカルボニル基を有する物質の存在下で加熱加水分解し、その後さらに酸で加熱処理することを特徴とする多孔質酸化チタン粉体の製造方法。
7. 請求項6記載の製造方法において、チタン塩溶液を脂肪族アルコール存在下で加熱加水分解し、その後さらに酸で加熱処理することを特徴とする多孔質酸化チタン粉体の製造方法。
8. 請求項6記載の製造方法において、チタン塩溶液を、脂肪族アルコール及びカルボキシル基あるいはカルボニル基を有する物質の存在下で加熱加水分解し、その後さらに酸で加熱処理することを特徴とする多孔質酸化チタン粉体の製造方法。
9. 請求項6～8の何れかに記載の製造方法において、脂肪族アルコールが多価アルコールであることを特徴とする多孔質酸化チタン粉体の製造方法。
10. 請求項9記載の製造方法において、多価アルコールが、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、2, 3-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、ジメチルプロパンジオール、ジエチルプロパンジオール、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリエチロールプロパン、エリスリトール、キシリトール、マンニトール、ソルビトール、マルチトール

ルからなる群より選択された１種又は２種以上であることを特徴とする多孔質酸化チタン粉体の製造方法。

11. 請求項 6 記載の製造方法において、チタン塩溶液をカルボキシル基あるいはカルボニル基を有する物質の存在下で加熱加水分解し、その後さらに酸で加熱処理することを特徴とする多孔質酸化チタン粉体の製造方法。

12. 請求項 8 ～ 11 の何れかに記載の製造方法において、カルボキシル基あるいはカルボニル基を有する物質が、脂肪族カルボン酸又はその誘導体であることを特徴とする多孔質酸化チタンの製造方法。

13. 請求項 11 記載の製造方法において、カルボキシル基あるいはカルボニル基を有する物質が酢酸であることを特徴とする多孔質酸化チタンの製造方法。

14. 請求項 6 ～ 13 の何れかに記載の製造方法において、酸加熱処理後、さらにアルカリにより pH 調整することを特徴とする多孔質酸化チタン粉体の製造方法。

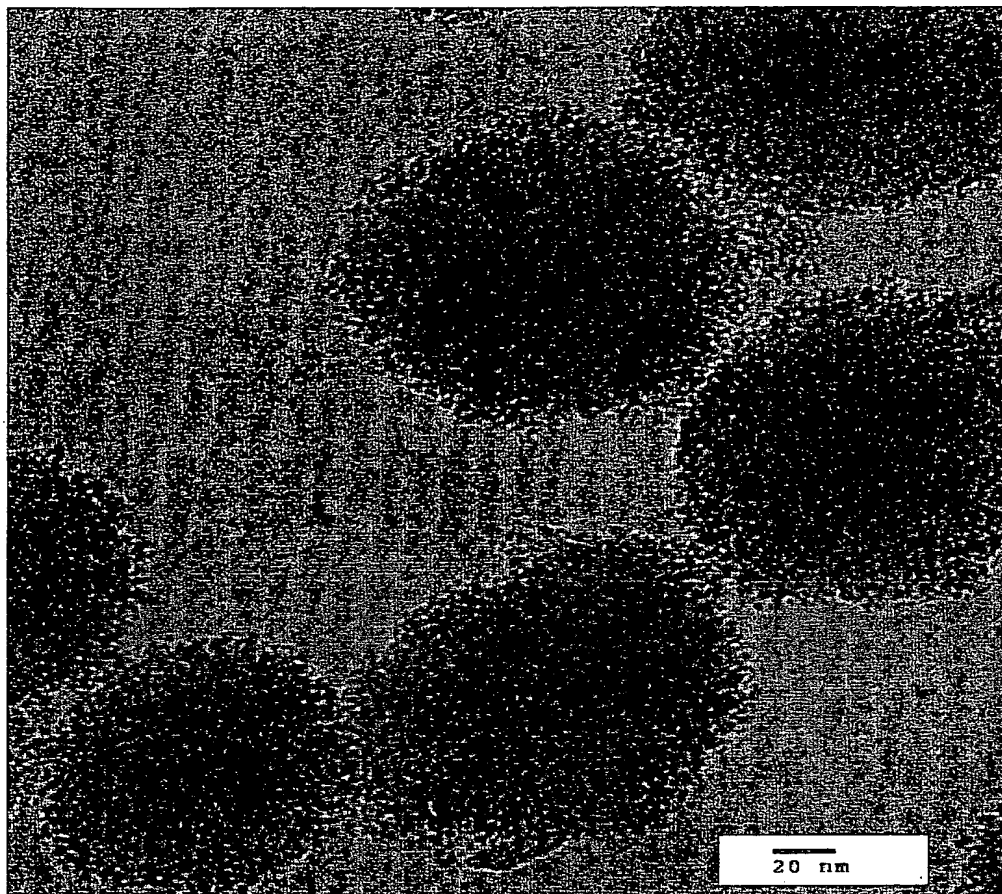
## 要 約 書

優れた紫外線防御能、使用性、透明性を有する酸化チタン粉体及びその製造方法を提供する。

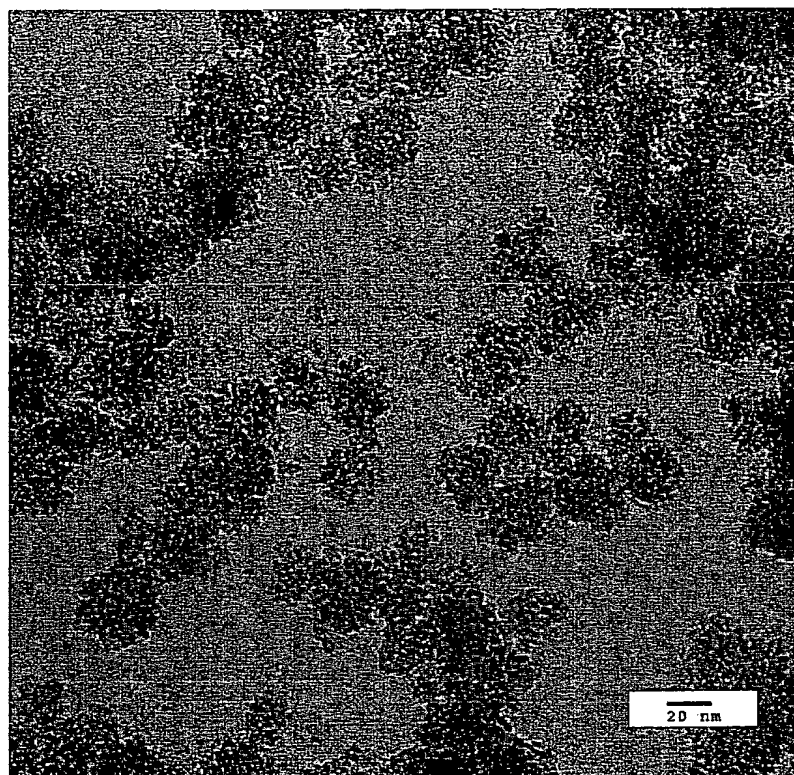
酸化チタン一次粒子が集合して形成された平均粒径 $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ 、比表面積が $250 \sim 500 \text{m}^2/\text{g}$ の多孔質酸化チタン粉体。チタン塩溶液を脂肪族アルコール及び／又はカルボキシル基あるいはカルボニル基を有する物質の存在下で加熱加水分解し、その後さらに酸で加熱処理することにより多孔質酸化チタン粉体を得ることができる。酸化チタン一次粒子の平均粒径が $1 \sim 50 \text{nm}$ 、粉体の長径と短径との比が $0.75$ 以上の概略球形であることが好適である。



[ 1 ]



【図 2】



【图 3】

